第 27 卷　第 5 期　腐蚀科学与防护技术　Vol.27　No.5
2015 年 9 月　CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY　Sep.　2015

恒流脉冲技术检测管线钢土壤腐蚀

杨　霜[1,2]　赵春英[2]　闫茂成[1]　段建国[3]　刘智广[3]　孙　成[1]　许　进[1]　于长坤[1]

1. 中国科学院金属研究所 国家金属腐蚀控制工程技术研究中心 沈阳 110016;
2. 沈阳理工大学环境与化学工程学院 沈阳 110159;
3. 新疆油田油气储运分公司 克拉玛依 834002

摘要: 采用恒流脉冲技术测量X80高强管线钢在酸性红壤中的腐蚀速率,并与极化曲线结果对照。结果表明,两种方法所得腐蚀速率有较好的相关性;恒流脉冲法可快速获取金属材料土壤腐蚀界面的腐蚀动力学参数,且对体系扰动小,不受材料真实暴露面积的影响,适合于管线钢土壤腐蚀现场监测。

关键词: 土壤腐蚀　管线钢　恒电流脉冲技术　极化曲线　腐蚀速率

中图分类号: TG174　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002-6495(2015)05-0468-05

Galvanostatic Pulse Technique for Detecting Soil Corrosion of Pipeline Steel

YANG Shuang[1,2], ZHAO Chunying[2], YAN Maocheng[1], DUAN Jianguo[3], LIU Zhiguang[3], SUN Cheng[1], XU Jin[1], YU Changkun[1]

1. National Engineering Center for Corrosion Contiol, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;
2. College of Environment and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China;
3. Oil-Gas Storage and Transportation Company, Xinjiang Oilfield Branch, Karamay 834002, China

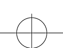
Abstract: Galvanostatic pulse measurement (GPM) was introduced as a new non-destructive technique to monitor corrosion of X80 pipeline steel in a red soil environment. Corrosion rate and double layer capacitance of the metal/soil interface for X80 pipeline steel in red soil were measured by GPM, and then the acquired data were compared with those measured by polarization method. Results show that the galvanostatic pulse method is applicable for monitoring soil corrosion of the steel and it can provide a nondestructive analytical probe into double layer characteristics at soil/steel interface. The polarization resistance measurement indicated that corrosion rate of the steel decreased with time in the water saturated red soil.

Key words: soil corrosion, pipeline steel, galvanostatic pulse measurement, polarization curve, corrosion rate

定稿日期: 2014-11-16
基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51131001)资助
作者简介: 杨霜,女,1990年生,硕士生
通讯作者: 闫茂成,E-mail: yanmc@imr.ac.cn,研究方向为地下设施土壤腐蚀与防护
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.342

1 前言

土壤是固液气复杂相介质,理化性质复杂,影响其腐蚀性的因素众多。传统的现场埋片试验虽能直接准确反映土壤腐蚀性,但耗时耗力,也不能获得腐蚀过程参数和本质,实际应用极为不便。另一方面,



埋地管线、接地网等金属材料土壤腐蚀被认为是典型的电化学腐蚀过程，极化曲线、线性极化 (LPR) 和电化学阻抗 (EIS) 等电化学技术可反应腐蚀过程本质，且测试时间短、灵敏度高而被广泛用于研究和检测金属材料土壤腐蚀行为[1]。管线钢土壤腐蚀研究及监测方法仍在不断发展完善[2]。

自上世纪80年代发展了一种新的暂态电化学技术—恒流脉冲技术 (Galvanostatic pulse method，GPM)[3-10]。GPM法是通过对腐蚀体系施加瞬时微小恒流脉冲扰动信号，记录体电位时间响应曲线 (充放电曲线)；由该曲线分析获得体系双电层电容、电荷转移电阻等腐蚀过程动力学参数。较之于LPR和EIS等方法，GPM的优势在于其更快捷、对体系的扰动小；可快速获取材料腐蚀界面电荷转移电阻和双电层电容等腐蚀过程动力学信息，且不需要EIS所需的复杂设备；不受钢筋真实暴露面积的影响等。

较之于LPR，有关GPM的文献较少，且该方法目前仅限于研究混凝土中钢筋的腐蚀行为，鉴于土壤和混凝土都是固液气复杂相介质环境，具有众多相似性，GPM法应该适用于土壤腐蚀监测。在此背景下，本文采用恒流脉冲法研究高强度管线钢在江西鹰潭红壤中的腐蚀行为，初步分析脉冲信号幅值和时间对测试结果的影响，并与极化测量结果比较，考察恒流脉冲法评价土壤腐蚀的适用性。

2 实验方法

实验材料为X80管线钢，其化学成分 (质量分数，%)：C 0.07，Mn 1.82，Si 0.19，P 0.007，S 0.023，Mo 0.01，Ni 0.17，Cr 0.026，Cu 0.02，Nb 0.056，Ti 0.012，Al 0.028，N 0.004，B 0.0001，Fe余量。试样工作面积为1 cm^2，非工作面用环氧树脂密封。电极工作面经SiC水磨砂纸逐级打磨至800目，去离子水和无水乙醇清洗，干燥后备用。

酸性红壤采自江西鹰潭红壤生态试验站 (28°15’20’’N, 116°55’30’’E)1 m深处，该区红壤被认为是我国华南酸性土壤的典型代表，土样pH值4.85，全盐86 mg/kg，该土壤的理化性质和腐蚀特性见文献[11,12]。土样自然风干，过1 mm孔径筛后备用。用蒸馏水将红壤配置成相对湿度为30% (临界饱和状态) 的红壤泥浆，试样埋深度约20 cm。

极化测量和恒电流脉冲等测试由PowerSuite软件控制下的PAR 2273电化学工作站完成，电化学测试均采用经典三电极体系，X80管线钢为工作电极，饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极，铂片为辅助电极。本研究中采用阴极恒流脉冲扰动电流信号，避免施加阳极电流对体系的影响，扰动电流大小分别为2，3，4，5和10 μA/cm^2，持续时间2 s。对红壤中X80钢施加不同的恒流脉冲信号，采用直接电位衰减法及阴极电流密度法曲线分析，确定电流脉冲信号幅值及腐蚀状态对GPM测量的影响。Tafel曲线测量电位扫描速率为0.166 mV/s，扫描范围相对开路电位 (OCP)±200 mV。由EIS获得土壤电阻值，对Tafel曲线进行IR校正。

3 结果与讨论

3.1 Tafel曲线

图1为X80钢在酸性红壤中腐蚀1和25 d的Tafel曲线。X80钢在酸性红壤中阴极腐蚀行为受溶解氧极限扩散和析氢还原反应混合控制。不同实验时间后，阳极曲线无明显变化，管线钢腐蚀主要由阴极反应过程控制。腐蚀电流密度I_{corr}随腐蚀时间延长而减小。由于阳极的溶解反应，电极表面状况及附近液层中的组分都会发生较大改变，致使阳极曲线强极化区产生偏差。采用阴极外推拟合Tafel曲线，阴极外推拟合线给出阴极电流密度I_c，I_c在E_{corr}处的值即为I_{corr}。由此得X80钢1和25 d后的腐蚀速率分别为11.25和0.68 μA·cm^{-2}。

3.2 恒电流脉冲测量及分析方法

X80管线钢在水饱和红壤中施加恒电流脉冲下典型的电位响应曲线及拟合所需的简单的Randle电路如图2所示。GPM电位响应曲线由双电层电容的充电过程及放电过程两部分组成。恒电流脉冲信号施加I_{app}瞬间，电位有一阶跃$I_{app}R_\Omega$，之后电位变化对应于腐蚀界面双电层电容的充电过程。施加脉冲扰动信号I_{app}时，电极极化电位η与I_{app}间有关系[5]：

$$\eta(t)=I_{app}R_\Omega+I_{app}R_p\left(1-\exp\left(-\frac{t}{C_{dl}R_p}\right)\right) \quad (1)$$

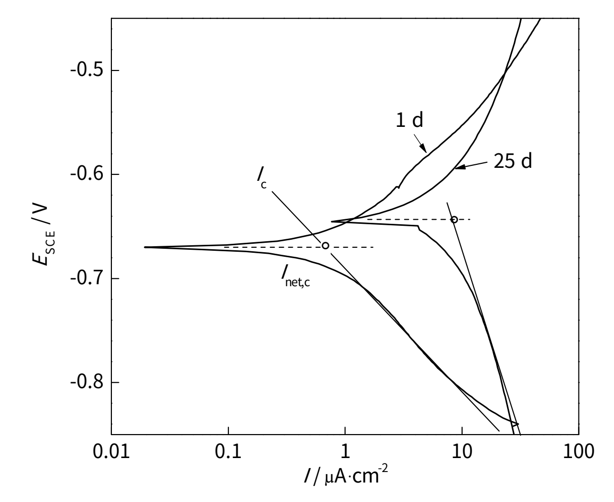


图1 X80钢在酸性红壤中1和25 d后的Tafel曲线

Fig.1 Polarization curves of X80 pipeline steel after 1 and 25 d exposure in acidic soil

其中，$\eta(t)$ 是 t 时刻电极电位，$I_{app}R_{\Omega}$ 是欧姆压降，$I_{app}R_p$ 为电极的真实极化值，R_p 和 C_{dl} 分别是极化电阻 (电荷转移电阻) 和界面双电层电容，$C_{dl}R_p$ 是时间常数 τ。长时间极化后，电位达到最大极化值 η_{max}。

$$\eta_{max}=I_{app}R_{\Omega}+I_{app}R_p(t\rightarrow\infty) \tag{2}$$

一旦脉冲扰动电流中断，$I_{app}R_{\Omega}$ 瞬间消失，此时电位为真实极化电位。随后极化电位呈指数规律衰减[10]：

$$\frac{\eta_t}{\eta_{max}}=\exp\left(\frac{-t}{C_{dl}R_p}\right) \tag{3}$$

式中，η_{max} 为扰动电流中断瞬间的最大极化电位值，η_t 是电流中断后的电位值。

由GP响应电位衰减曲线，可通过以下两种方法直接电位衰减法和阴极电流密度换算法获得 R_p 和 C_{dl} 值。

(1) 直接电位衰减法。在电位衰减曲线上取 t_1 和 t_2 时刻两点，当 t_1-t_2=$C_{dl}R_p$ 时，由 (3) 式可导出

$$\frac{\eta_{t_2}}{\eta_{t_1}}=e^{-1}=0.37 \tag{4}$$

故只需在电位衰减曲线上确定一初始时刻 t_1，在电位衰减曲线上找出满足 (4) 式的时刻 t_2，则两者的时间差即为时间常数 τ。可见，τ 与试样面积无关，因此GPM测量不受试样面积的限制，有较强的适应性。

(1) 式两边求导，令 t=0可得 C_{dl} 值：

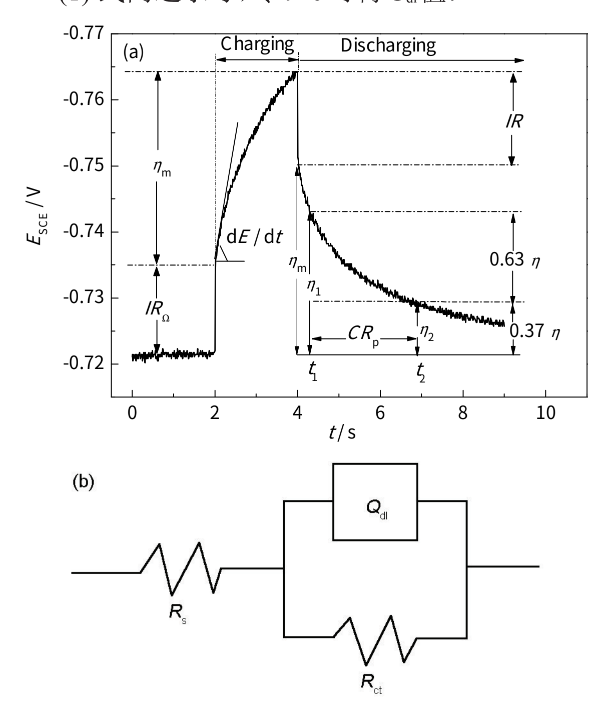


图2 X80管线钢在水饱和红壤中典型恒电流脉冲响应曲线和相应等效电路

Fig.2 Typical potential transient of galvanosatatic current pulse (a) and equivalent circuit (b)

$$C_{dl}=\frac{I_{app}}{dE/dt} \tag{5}$$

C_{dl} 值也可根据已有实验数据取经验值，其一般为 10^2 μF/cm² 数量级。获到 τ 和 C_{dl} 后，由关系 R_p=τ/C_{dl} 即可求得极化电阻 R_p。

(2) 阴极电流密度换算法。施加扰动电流信号后，体系电位处于阴极Tafel区，阴极极化电流密度 I_c，即：

$$I_{app}\approx I_c=I_{corr}\exp\left(2.3\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \tag{6}$$

其中，η_c 为对应阴极过电位，β_c 为阴极Tafel斜率。由Stern公式，腐蚀电流密度 I_{corr} 与 R_p 的倒数 R_p^{-1} 成正比，故可由 R_p^{-1} 定量反映腐蚀速率变化，本实验中 β_c 取−68.15 mV，B 值取29.81 mV。

3.3 电流脉冲幅值的影响

应用GP法测量时，扰动脉冲电流水平的选择是测量的关键，扰动脉冲应使X80钢产生一定极化电位，且使极化电位保持在线性极化范围内。电流幅值太低可能使反馈信号与背景噪声 (OCP) 难以区分，而电流过高会对体系造成干扰，还可能影响测量精度。图3为X80钢在酸性土壤中不同水平恒流脉冲下的电位响应曲线。可知，扰动脉冲电流越大，钢的真实极化值和反馈信号越大。在2~10 μA/cm² 水平脉冲电流范围内，电位与背景噪声区均可显著分越。

表1为不同水平恒流脉冲扰动信号下由直接电位衰减法和阴极电流密度换算法的分析结果。与Tafel结果比较可见，GP脉冲电流过小导致腐蚀速率结果偏大；施加较大脉冲电流下所得 I_{corr} 值与Tafel法结果吻合较好。脉冲电流达10 μA/cm² 时，所得 I_{corr} 与Tafel结果相差较大。

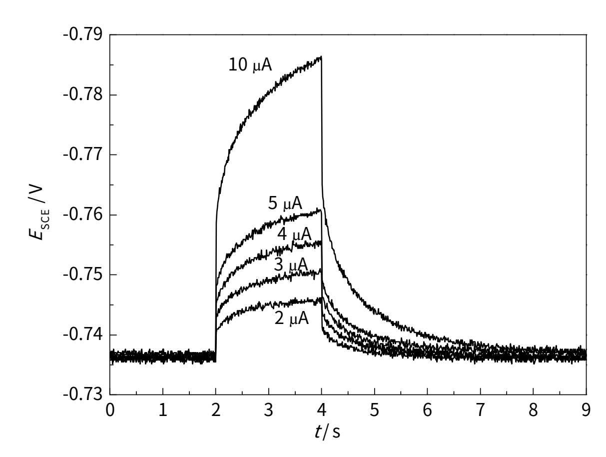


图3 X80管线钢在酸性土壤中不同水平恒流脉冲下的电位响应曲线

Fig.3 Galvanostatic pulse curves at different magnitude GP for X80 steel in acidic soil

由表1中阴极电流密度法得到的参数可见，所选扰动电流均偏小，计算结果比Tafel法结果小约1个数量级，其原因是GP法未考虑阳极电流的影响，低估了外测电流值。腐蚀初期，试样周围土壤中活性氧化铁、O_2等氧化剂充足，X80钢腐蚀速率较大，此时忽略阳极电流而采用阴极电流密度换算法是不当的。

3.4 GP技术检测X80钢的腐蚀过程

选取5 μA/cm²恒流脉冲信号检测X80钢在水饱和红壤中的腐蚀行为。图4为不同暴露时间后的GP电位响应曲线。表2和图5给出了直接电位衰减法和阴极电流密度法的分析结果比较。可见，直接

表1 不同脉冲电流水平下直接电位衰减法和阴极电流密度法所得结果

Table 1 Results from GPM at different applied magnitude of GP

GP	Direct potential-decay method				Cathodic current conversion method		
μA	R_P / kΩ·cm²	C_{dl} / μF·cm⁻²	τ / s	I_{corr} / μA·cm⁻²	η_c / mV	R_P / kΩ·cm²	I_{corr} / μA·cm⁻²
2	1.85	162	0.3	16.09	1.81	15.87	1.88
3	2.18	192	0.42	13.63	2.13	10.67	2.79
4	2.24	214	0.48	13.29	2.49	8.10	3.68
5	2.58	233	0.60	11.58	2.57	6.97	4.27
10	5.15	198	1.02	5.79	8.30	3.95	7.56

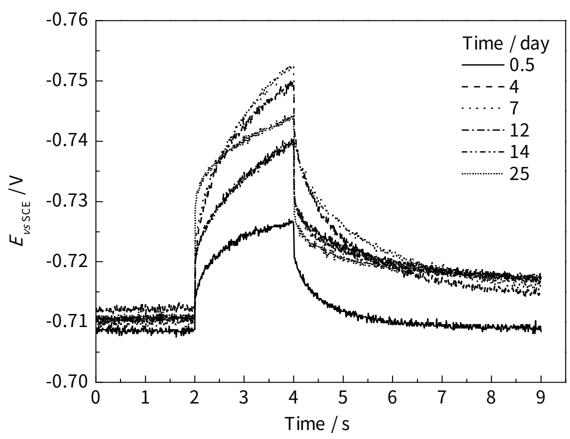


图4 X80管线钢在酸性土壤中不同时间的恒电流脉冲响应曲线

Fig.4 Galvanostatic pulse curves of X80 steel at different exposure time in acidic red soil

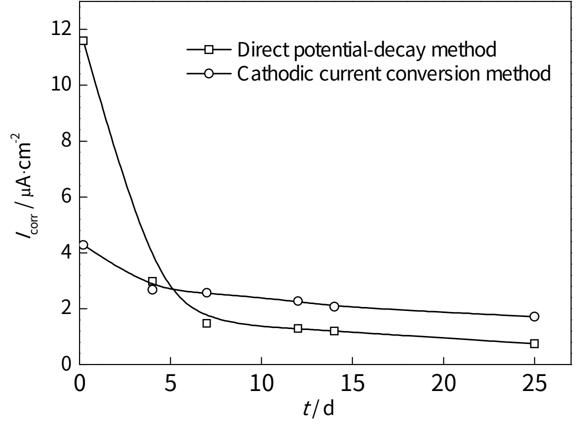


图5 X80管线钢在水饱和红壤中暴露不同时间后GPM所测腐蚀速率

Fig.5 Corrosion rate obtained by GPM method for X80 pipeline steel in acidic soil

表2 X80钢在酸性土壤中不同时间的恒电流脉冲响应曲线分析结果

Table 2 Results from GPM for X80 steel at different exposure time in acidic soil

Time	Direct potential-decay method				Cathodic current conversion method		
d	R_P / kΩ·cm²	C_{dl} / μF·cm⁻²	τ / s	I_{corr} / μA·cm⁻²	η_c / mV	R_P / kΩ·cm²	I_{corr} / μA·cm⁻²
0.5	2.58	233.22	0.60	11.58	4.61	6.97	4.28
4	10.02	141.61	1.42	2.98	18.43	11.10	2.68
7	20.20	136.61	2.76	1.48	19.64	11.56	2.57
12	23.08	204.91	4.73	1.29	23.37	13.12	2.27
14	24.80	200.03	4.96	1.20	26.12	14.40	2.07
25	39.84	125.00	4.98	0.75	31.74	17.40	1.71

电位衰减法所得τ和R_p均随时间延长逐渐增大，C_{dl}变化不大，I_{corr}逐渐减小。阴极电流密度法所得阴极过电位η_c随时间逐渐增大，R_p和I_{corr}值与直接电位衰减法结果变化趋势相同 (图5)。两种方法所得腐蚀速率大致相同，变化趋势一致。但腐蚀初期 (5 h) 除外，这是因为X80钢在放置5 h后腐蚀较为剧烈，阳极电流密度大，而此时阴极电流密度法忽略了阳极电流密度的影响。

与Tafel法结果比较可见，GPM法所得I_{corr}变化趋势与Tafel法相同，表现出较好相关性；直接电位衰减法所得I_{corr}在腐蚀初期和末期都与Tafel法结果相近；而阴极电流密度法在腐蚀初期与Tafel法结果相差较大，这与此法忽略了阳极电流有关。25 d后两种方法所得I_{corr}误差小于10%。

4 结论

(1) 恒电流脉冲技术可快速获取材料腐蚀界面腐蚀动力学参数，且对体系扰动小，不受材料真实暴露面积的影响，适合于现场土壤腐蚀原位监测。

(2) 直接电位衰减法和阴极电流密度法计算出的腐蚀速率值变化趋势相同，与Tafel测量结果有较好相关性；恒电流脉冲法可用于土壤环境中管线钢腐蚀监测。

参考文献

[1] 宋光铃, 曹楚南, 林海潮等. 土壤腐蚀性评价方法综述 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1993, 5(4): 268

[2] 王强, 白真权, 苗健等. 国内高强度管线钢土壤腐蚀研究现状 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(2): 171

[3] 徐晶, 姚武. 恒流脉冲技术检测混凝土中钢筋的腐蚀 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(3): 181

[4] Gonzalez J A, Cobo A, Gonzalez M N. On-site determination of corrosion rate in reinforced concrete structures by use of galvanostatic pulse [J]. Corros. Sci., 2001, 43(4): 611

[5] Sathiyanan S, Panjali N, Saravanan K. Corrosion monitoring of Steel in concrete by galvanostatic pulse technique [J]. Cem. Concr. Compos., 2006, 28(7): 630

[6] 施锦杰, 孙伟, 耿国庆. 恒电流脉冲法研究钢筋在模拟混凝土孔溶液中的腐蚀行为 [J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(6): 727

[7] Glass G K, Page C L, Short N R, et al. An investigation of galvanostatic transient methods used to monitor the corrosion rate of steel in concrete [J]. Corros. Sci., 1993, 35(5): 1585

[8] Ravin N D, Nick B, James P C. Measurement of corrosion in soil using the galvanostatic pulse technique [J]. Corros. Sci., 2014, 80 (3): 339

[9] Vedalakshmi R, Balamurugan L, Saraswathy V, et al. Reliability of galvanostatic pulse technique in assessing the corrosion rate of rebar in concrete structures: Laboratory *vs* field studies [J]. J. Civ. Eng., 2010, 14(6): 867

[10] Nick B, Kate M N, Maria F. Transient response analysis of steel in concrete [J]. Corros. Sci., 2003, 45(9): 1895

[11] Yan M C, Sun C, Xu J, et al. Role of Fe oxides in corrosion of pipeline steel in a red clay soil [J]. Corros. Sci., 2014, 80: 309

[12] Yan M C, Sun C, Xu J, et al. Anoxic corrosion behavior of pipeline steel in acidic soils [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2014, 53(45): 17615

